

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002700

International filing date: 21 February 2005 (21.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-336923
Filing date: 22 November 2004 (22.11.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 March 2005 (17.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 1 1 月 2 2 日
Date of Application:

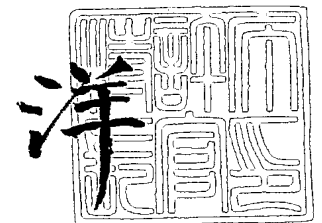
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 3 3 6 9 2 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 3 3 6 9 2 3]

出 願 人 花王株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



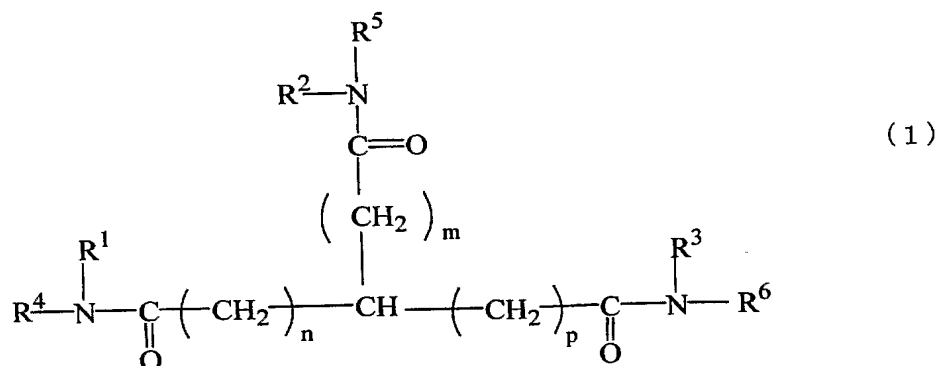
【書類名】 特許願
【整理番号】 P04-106400
【提出日】 平成16年11月22日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09K 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 宮島 哲也
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 井原 毅
【発明者】
 【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内
 【氏名】 水島 洋泉
【特許出願人】
 【識別番号】 0000000918
 【氏名又は名称】 花王株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089185
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 片岡 誠
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119666
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 平澤 賢一
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 56401
 【出願日】 平成16年 3月 1日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0405938

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは水素原子である。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にエーテル基、アミド基、エステル基、アミノ基及び水酸基の中から選ばれる少なくとも一種を含んでもよい全炭素数6～24の飽和もしくは不飽和の直鎖状又は分岐状炭化水素基を示し、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に0～3の整数を示す。)で表されるアミド化合物。

【請求項 2】

【請求項 2】
一般式 (1) において、m, n 及び p がいずれも互いに異なる請求項 1 に記載のアミド化合物。

【請求項3】

【請求項3】
一般式(1)において、mが2、nが0であり、かつpが3である請求項1に記載のア
ミド化合物。

【請求項 4】

【請求項4】
一般式(1)において、mが1、nが0であり、かつpが2である請求項1に記載のア
ミド化合物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のアミド化合物を含むゲル化剤。

【請求項 6】

油性基材と、請求項 5 記載のゲル化剤とを含むゲル状組成物。

【請求項 7】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアミド化合物を含む外用剤組成物。

【請求項 8】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアミド化合物を含む化粧料。

【請求項 9】

香料と、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のアミド化合物とを含む芳香剤組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】アミド化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なアミド化合物及び該アミド化合物を含むゲル化剤、ゲル状組成物、外用剤組成物、化粧品、及び芳香剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、油性基材の低分子量ゲル化剤としては、12-ヒドロキシステアリン酸、ジベンジリデン-D-ソルビトール等の芳香族アルデヒドと多価アルコールとの縮合物や、N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジブチルアミドが知られており、この物質をゲル化剤として含む化粧料が報告されている（例えば、特許文献1参照）。

しかしながら、これらのうち、ジベンジリデンソルビトールはポリオール等高極性の油剤に対してのみゲル化能を持ち、そのためこのゲル化剤を用いて調製したゲル状組成物を化粧品等に使用した場合、塗布時に強いベタツキが感じられ好ましくない。また、これ以外の上記のゲル化剤を用いて調製したゲル状組成物は、溶存状態が悪く不均一になるため十分なゲル強度を有しておらず、皮膚に塗布するための化粧料としてゲル状組成物を調製した場合には、剤型がもろく強度面で問題が生じることがあった。また、これらゲル化剤と油性基材とを用いて得られるゲル状組成物の外観はいずれも白色であり、透明性に欠け美的観点からも好ましくない。

一方、高分子量のゲル化剤としては、ポリアミドが知られており、これを含む化粧料が知られている（例えば、特許文献2参照）。

しかしながら、高分子量のゲル化剤を用いて調製したゲル状組成物を化粧品等に使用した場合、強度が劣るためスティック等の剤型への成形が困難で、また高粘度であるため塗布時の伸び等が悪く好ましくない。

【0003】

【特許文献1】特開昭51-19139号公報

【特許文献2】特開2002-60330号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、油性基材に対して優れたゲル化能、ゲル強度、透明性を有するゲル化剤として有用な新規アミド化合物、及び、該アミド化合物を含有し、油性基材に対して優れたゲル化能、ゲル強度、透明性を有するゲル状組成物、外用剤組成物、化粧品、及び芳香剤組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

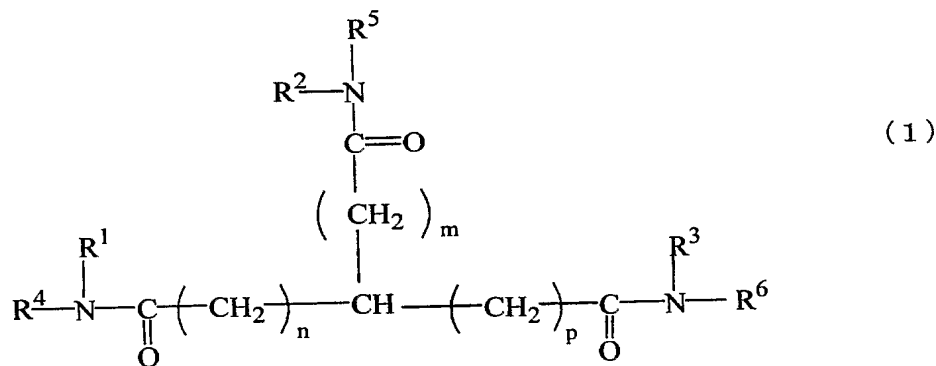
本発明者らは、特定の構造を有するアミド化合物が、油性基材のゲル化剤として前記目的に適合し得ることを見出した。また、前記アミド化合物と油性基材とから調製されたゲル状組成物は、ゲル強度が高く、透明性が良好であること、そして化粧料として使用するために十分な強度を有しており、スティック形状などに成型した場合にも皮膚への塗布が容易であることを見出した。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式(1)

【0006】

【化1】



【0007】

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは水素原子である。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にエーテル基、アミド基、エステル基、アミノ基及び水酸基の中から選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい全炭素数6～24の飽和もしくは不飽和の直鎖状又は分岐状炭化水素基を示し、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に0～3の整数を示す。)で表されるアミド化合物、

- (2) 上記(1)のアミド化合物を含むゲル化剤、
 - (3) 油性基材と、上記(2)のゲル化剤を含むゲル状組成物、
 - (4) 上記(1)のアミド化合物を含む外用剤組成物、
 - (5) 上記(1)のアミド化合物を含む化粧品、及び
 - (6) 上記(1)のアミド化合物を含む芳香剤組成物、
- を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、化粧品分野等における油性基材のゲル化剤等として有用な新規なアミド化合物、該アミド化合物を含み油性基材に対して優れたゲル化能を有するゲル化剤、ゲル強度が高く透明性の良好なゲル状組成物、使用感が良好で安定な化粧品、使用感が良好で安定な外用剤組成物、及びゲル強度が高く透明性が良好で美観がよくかつ持続性の高い芳香剤組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のアミド化合物は、前記一般式(1)で表されるアミド化合物であり、この一般式(1)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは水素原子であるが、 R^1 、 R^2 及び R^3 のうち二つ以上が水素原子であることが好ましい。また、前記炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等が挙げられるが、これらの中でメチル基が好ましい。この R^1 、 R^2 及び R^3 は、たがいに同一でも異なってもよい。

【0010】

また、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれエーテル基、アミド基、エステル基、アミノ基及び水酸基の中から選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい全炭素数6～24(好ましくは全炭素数8～24、より好ましくは12～24)の飽和もしくは不飽和の直鎖状又は分岐状炭化水素基を示す。

直鎖状飽和炭化水素基としては、例えばヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル、イコシル、ドコシル、テトラコシル等の基が挙げられる。

分岐状飽和炭化水素基としては、分岐の位置は特に限定されず、例えばメチルペンチル

、メチルヘキシル、エチルヘキシル、メチルノニル、ジメチルオクチル、テトラメチルオクチル、メチルドデシル、ジメチルウンデシル、トリメチルデシル、ヘキシルデシル、メチルペンタデシル、ジメチルテトラデシル、トリメチルトリデシル、テトラメチルドデシル、オクチルドデシル、デシルテトラデシル等の基が挙げられる。

直鎖状又は分岐状不飽和炭化水素基としては、不飽和結合の位置は特に限定されず、例えばヘキセニル、オクテニル、デセニル、ドデセニル、テトラデセニル、ヘキサデセニル、オクタデセニル、イコセニル、ドコセニル、テトラコセニル、メチルペンテニル、メチルヘキセニル、エチルヘキセニル、メチルノネニル、ジメチルオクテニル、テトラメチルオクテニル等の基が挙げられる。

【0011】

水酸基を有する直鎖状又は分岐状飽和炭化水素基としては、水酸基の位置は特に限定されず、例えば、ヒドロキシヘキシル、ヒドロキシオクチル、ヒドロキシデシル、ヒドロキシシドデシル、ヒドロキシテトラデシル、ヒドロキシヘキサデシル、ヒドロキシオクタデシル、ヒドロキシイコシル、ヒドロキシドコシル、ヒドロキシテトラコシル、ヒドロキシメチルペンチル、ヒドロキシメチルヘキシル、ヒドロキシエチルヘキシル、ヒドロキシメチルノニル、ヒドロキシジメチルオクチル、ヒドロキシテトラメチルオクチル等の基が挙げられる。

水酸基を有する直鎖状又は分岐状不飽和炭化水素基としては、水酸基、不飽和結合の位置は特に限定されず、例えば、ヒドロキシヘキセニル、ヒドロキシオクテニル、ヒドロキシデセニル、ヒドロキシドデセニル、ヒドロキシテトラデセニル、ヒドロキシヘキサデセニル、ヒドロキシオクタデセニル、ヒドロキシイコセニル、ヒドロキシドコセニル、ヒドロキシテトラコセニル、ヒドロキシメチルペンテニル等の基が挙げられる。

【0012】

エーテル基を有する炭化水素基としては（エチルヘキシロキシ）エチル、ドデシロキシエチル、オクタデシロキシエチル、オクタデシロキシプロピル、〔（オクタデシロキシ）エチロキシ〕エチル、オクタデセニロキシプロピル等の基が挙げられる。

アミド基を有する炭化水素基としては、N-オクタデシロイルアミノエチル、N-ドデシロイルアミノプロピル、N-オクタデセニロイルアミノプロピル、N-（2-エチルヘキサノイル）アミノエチル等の基が挙げられる。

エステル基を有する炭化水素基としては、2-ステアロイルオキシエチル基等が挙げられ、アミノ基を有する炭化水素基としては、N，N-ジオクチル-3-アミノプロピル基等が挙げられる。

これらのうち、 R^4 、 R^5 及び R^6 の各々としては、このアミド化合物により形成されるゲルの透明性及び強度の点から炭素数8～24の飽和もしくは不飽和の直鎖状又は分岐状炭化水素基、及びエーテル基を有する上記炭化水素基が好ましく、さらに炭素数8～22の飽和もしくは不飽和の直鎖状又は分岐鎖状炭化水素基が好ましく、このうち特にオクタデシロキシエチレン、オクタデシロキシプロピレンが好ましい。

【0013】

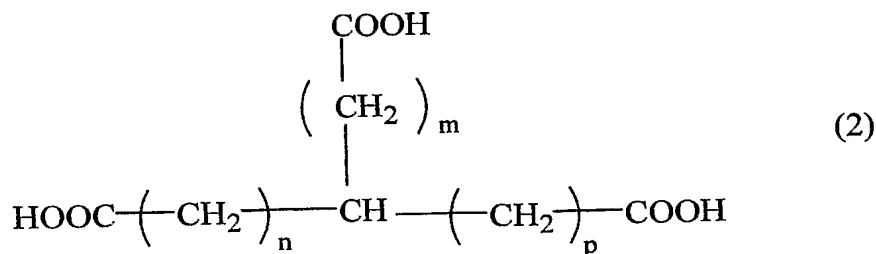
前記一般式（1）において、m、n及びpは、それぞれ独立に0～3の整数を示すが、本発明においては、ゲルの外観への透明性付与の点から、m、n及びpは、いずれも互いに異なる整数であることが好ましく、更に、mが1又は2であること、及び／又はpが2または3であることが好ましく、特に、mが1、nが0であり、かつpが2である化合物、又はmが2、nが0であり、かつpが3である化合物が好ましい。

このような構造を有するアミド化合物の製造方法については、当該構造を有するアミド化合物が得られる方法であればいずれも使用でき、特に制限はないが、例えば以下に示す方法により製造することができる。

すなわち、前記一般式（1）で表されるアミド化合物は、一般式（2）

【0014】

【化2】



【0015】

(式中、m、n及びpは、前記と同じである。)
 で表されるアルカントリカルボン酸又はその反応性誘導体と、一般式(3-a)、(3-b)、(3-c)

【0016】

【化3】



【0017】

(式中、R¹~R⁶は、前記と同じである。)
 で表されるアミン化合物とを反応させることにより、製造することができる。
 前記一般式(3-a)、(3-b)及び(3-c)の各々で表される各アミン化合物は、たがいに同一であっても異なっているもよいが、少なくとも一つは第一級アミンであることが好ましい。

また、前記一般式(2)で表されるアルカントリカルボン酸の反応性誘導体としては、該アルカントリカルボン酸におけるカルボン酸の少なくとも一部が、低級アルキルエステル化、酸ハロゲン化物化又は酸無水物化しているものを挙げることができるが、本発明においては、遊離のアルカントリカルボン酸を用いるのが有利である。

【0018】

前記一般式(2)で表されるアルカントリカルボン酸と、一般式(3-a)、(3-b)、(3-c)で表されるアミン化合物の使用割合は、本発明のアミド化合物を収率よく得るため、上記アミン化合物を、化学量論的量よりも過剰に用いることが好ましく、上記アルカントリカルボン酸1モルに対し、アミン化合物が、通常3~10モル、好ましくは3~6モルの範囲で用いられる。

反応は、一般に120~220℃の反応温度において行うことができる。反応時間は、反応温度及び原料のアルカントリカルボン酸やアミン化合物の種類などに左右され、一概に定めることはできないが、通常1~20時間程度で十分である。

【0019】

本発明のゲル化剤は、前述の本発明のアミド化合物を含むものであるが、それ以外にも

公知の油性基材のゲル化剤を含有することができる。その場合、該アミド化合物のゲル化剤中における含有量はゲルの強度・安定性ならびにゲルの外観への透明性付与の点から少なくとも30質量%の範囲であることが好ましい。なお、公知の油性基材のゲル化剤としては、12-ヒドロキシステアリン酸、ジベンジリデン-D-ソルビトール等の芳香族アルデヒドと多価アルコールとの縮合物、特開昭51-19139号公報に開示されたN-ラウロイル-L-グルタミン酸ジブチルアミド、特開昭61-113646号公報に開示されたポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサン、特開平3-6283号公報に開示されたジヒドロラノステロール、特開平11-35826号公報に開示されたアルコキシアルキルポリシロキサン、特開2002-80599号公報に開示されたアミノ酸誘導体セグメント含有シロキサンポリマー等のシリコンのゲル化剤などが挙げられる。

【0020】

更に、ゲル化剤には、用途及び必要に応じて、水、界面活性剤、水ゲル化剤その他各種添加剤等を含有することができる。

上記界面活性剤としては、アニオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、又は両性界面活性剤のいずれを用いてもよい。アニオン性界面活性剤としては、例えば、アルキル硫酸塩、アルキルポリアルキレンオキシド硫酸塩、アルキルリン酸塩エステル、脂肪酸塩、N-長鎖アシルアミノ酸塩、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、アルキルエーテルカルボン酸塩等を挙げることができる。

非イオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルポリアルキレンオキシド、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、モノまたはポリグリセリン脂肪酸エステル、グリセリンアルキルエーテル、アルキルポリアルキレンオキシドグリセリンエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、アルキルアミノオキシド等を挙げることができる。

【0021】

カチオン性界面活性剤としては、例えば、アルキルアンモニウムクロライド、ジアルキルアンモニウムクロライドやそれらの4級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、脂肪酸アシルアルギニンエステル等を挙げることができる。

両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタインなどのベタイン型界面活性剤、アミノカルボン酸型界面活性剤、イミダゾリン型界面活性剤等を挙げることができる。

水ゲル化剤としては、架橋化ポリカルボン酸塩や疎水化多糖誘導体などが挙げられる。

【0022】

その他の各種添加剤としては、例えば、グリシン、アラニン、セリン、スレオニン、アルギニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ロイシン、バリンなどのアミノ酸類；グリセリン、エチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、プロピレングリコールなどの多価アルコール；ポリグルタミン酸、ポリアスパラギン酸などを含むポリアミノ酸およびその塩、ポリエチレングリコール、アラビアゴム類、アルギン酸塩、キサンタンガム、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸塩、キチン、キトサン、水溶性キチン、カルボキシビニルポリマー、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリ塩化ジメチルメチレンピペリジウム、ポリビニルピロリドン誘導体四級アンモニウム、カチオン化プロテイン、コラーゲン分解物およびその誘導体、アシル化タンパク、ポリグリセリンなどの水溶性高分子化合物；マンニトールなどの糖アルコールおよびそのアルキレンオキシド付加物；エタノール、プロパノールなどの低級アルコール等が挙げられ、その他、動植物抽出物、細胞間脂質（セラミド等）、核酸、ビタミン、酵素、抗炎症剤、殺菌剤、防腐剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、キレート剤、制汗剤、顔料、色素、酸化染料、有機及び無機粉体、pH調整剤、パール化剤、湿潤剤、香料などの添加剤も使用することができる。

【0023】

本発明のゲル状組成物は、油性基材と、前述の本発明のゲル化剤を含むものである。このような油性基材としては、加熱により、該ゲル化剤を十分に溶解させ、室温に冷却した際にゲルを形成するものであればよく、例えばシリコン油やセチルアルコール、イソス

テアリルアルコール、ラウリルアルコール、ヘキサデシルアルコール、オクチルドデカノール等の高級アルコール；イソステアリン酸、ウンデシレン酸、オレイン酸等の脂肪酸；ミリスチン酸ミリスチル、ラウリン酸ヘキシル、オレイン酸デシル、ミリスチン酸イソプロピル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、モノステアリン酸グリセリン、フタル酸ジエチル、モノステアリン酸エチレングリコール、オキシステアリン酸オクチル等のエステル類；流動パラフィン、ワセリン、スクワラン、スクワレン等の炭化水素化合物；ラノリン、還元ラノリン、カルナバロウ等のロウ、ヤシ油、パーム核油、ツバキ油、ゴマ油、ヒマシ油、オリーブ油等の油脂；ピネン、リモネン、テルピノーレン、ゲラニオール、シトロネロール、メントール、シトラール、シトロネラール、バニリン、ウンデカラクトン、メチルノニルケトン、プレゴン、ヌートカトン、クマリン、ムスコン、シクロペンタデカノン、シクロペンタデカノリド等の香料等が挙げられる。

これらの油性基材は単独でもまた組み合わせて用いることができる。

【0024】

シリコーン油の例としては、メチルポリシロキサン、高重合メチルポリシロキサン、ポリオキシエチレン・メチルポリシロキサン共重合体、ポリオキシプロピレン・メチルポリシロキサン共重合体等のエーテル変性シリコーン、ステアロキシメチルポリシロキサン、ステアロキシトリメチルシラン、メチルヒドロジェンポリシロキサン、オクタメチルポリシロキサン、あるいはデカメチルシクロペンタシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラヒドロテトラメチルシクロテトラシロキサン、メチルシクロポリシロキサン及びドデカメチルシクロヘキサシロキサン等の環状シリコーン；メチルフェニルポリシロキサン、トリメチルシロキシケイ酸、アミノエチルアミノプロピルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体等のアミノ変性シリコーン、シラノール変性ポリシロキサン、アルコキシ変性ポリシロキサン、脂肪酸変性ポリシロキサン、フッ素変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、アルコキシ変性ポリシロキサンパーフルオロポリエーテル、ポリ酢酸ビニルジメチルポリシロキサン、及びそれらの混合物からなる群より選択されるシリコーン油が挙げられる。

これら油性基材のうち、強度及び透明度の観点から、シリコーン油、エステル類、炭化水素化合物、油脂、水酸基を持たない上記香料、及びそれらの混合物が好ましい。

【0025】

本発明のゲル状組成物における本発明のゲル化剤の含有量は、ゲルの強度・安定性ならびにゲルの外観への透明性付与の点から、本発明のアミド化合物として、0.1～10質量%であることが好ましい。また、油性基材の含有量は、通常10～99.9質量%の範囲で選定される。油性基材の含有量が上記範囲にあれば、良好なゲル強度を得ることができる。油性基材の含有量は、20～99質量%であることが好ましい。

本発明のゲル状組成物の調製方法については特に制限はないが、例えば油性基材とゲル化剤の混合物を、均一な溶液を形成するまで攪拌しながら、50～180℃程度に加熱し、その後冷却することにより調製することができる。

【0026】

本発明の外用剤組成物、化粧料及び芳香剤組成物は、いずれも前述の本発明のゲル化剤、または本発明のゲル状組成物を含むものであるが、必要に応じて前述の公知のゲル化剤、油性基材、界面活性剤、その他の各種添加剤を、適宜、ゲル状組成物の調製前、調製中ないしは調製後又はそれらの全ての段階で添加して、含有することができる。その製造方法については特に限定されず、当業界において一般に利用可能な混合方法、攪拌方法、練合方法などの手段を適宜用いて行うことができる。

また、本発明の外用剤組成物、化粧料及び芳香剤組成物の形状は特に限定されず、固体状であることはもちろんのこと、本発明のゲル化剤を含む均一組成のクリーム状や、本発明のゲル状組成物を分散した溶液状又はクリーム状であってもよい。これらには、従来使用されている油剤、精製水、各種界面活性剤、湿潤剤、防腐剤、酸化防止剤、香料、粉体、細胞間脂質（セラミド等）、紫外線吸収剤、薬効成分等の成分を適宜配合することもできる。

【0027】

本発明の外用剤組成物に含まれる本発明のゲル化剤の配合量は、本発明のゲル状組成物を分散させる場合を除き、0.1～10質量%が好ましい。0.1質量%以上で安定なゲルを形成し、10質量%以下でより透明性のある外観、優れた使用感を有する。また、上記ゲル化剤の配合量は、本発明のアミド化合物として0.05～10質量%、更に0.1～10質量%であることが好ましい。

本発明のゲル状組成物を分散させる場合は、ゲル状組成物の配合量は0.1質量%以上が好ましい。機能性物質をゲル化することで安定に分散配合する場合においても、またゲル状組成物により使用感を改善する場合においても、この配合量が使用者による認知などの観点から好ましいからである。

また、本発明の化粧料及び芳香剤組成物の各々に含まれる本発明のゲル化剤の含有量は、剤形の安定性及び外観の透明性の点から、本発明のアミド化合物として、0.05～10質量%、更に0.1～10質量%であることが好ましい。

【実施例】

【0028】

実施例1 アミド化合物Aの製造

2-エチルヘキシルアミン54.5g、ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸15.3gを脱水管のついた300mL 4つ口丸底フラスコに入れ、窒素気流下150℃で、生成する水を除去しながら10時間攪拌した。常圧下、150℃で窒素の吹き込みを行い、更に150℃、6.7kPaで100gの蒸気を吹き込んで余剰のアミンを留去して、褐色のガラス状固体としてアミド化合物A（ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸トリ（2-エチルヘキシル）アミド）16gを得た。収率は41%であった。得られた化合物のIRチャートを図1に、400MHz ¹H-NMRチャートを図2に示す。なお、IRはKBr錠剤法により、400MHz ¹H-NMRは溶媒：CD₃OD/CDC₁3、内部標準：TMS、温度：50℃の条件で測定した。以下、同様である。

【0029】

実施例2 アミド化合物Bの製造

ドデシルアミン42.1g、ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸15.0gを脱水管のついた300mL 4つ口丸底フラスコに入れ、窒素気流下160℃で、生成する水を除去しながら7時間攪拌した。ドデシルアミン12.7gを追加して更に165℃で8時間熟成を行い、再びドデシルアミン12.7gを追加して165℃で9時間、175℃で熟成した。再びドデシルアミン12.7gを追加し175℃で8時間熟成した。IRにてカルボン酸（νC=O（カルボン酸）1720cm⁻¹）の消失を確認した後、エタノール2.5Lから再結晶、ろ過、乾燥を行い、白色の粉末固体としてアミド化合物B（ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸トリドデシルアミド）40.1gを得た。収率は81%であった。得られた化合物のIRチャートを図3に、400MHz ¹H-NMRチャートを図4に示す。

【0030】

実施例3 アミド化合物Cの製造

オクタデシルアミン111.1g、ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸1.5gを脱水管のついた300mL 4つ口丸底フラスコに入れ、窒素気流下165℃で、生成する水を除去しながら1時間攪拌した。その後165℃、4.5時間の熟成中にヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸13.5gを3回に分けて添加し、更に5時間165℃で熟成を行なった。IRにてカルボン酸の消失を確認した後、エタノール4L、ヘキサン0.6Lの混合溶媒から再結晶、ろ過、乾燥を行い、白色の粉末固体としてアミド化合物C（ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸トリオクタデシルアミド）57.1gを得た。収率は85%であった。得られた化合物のIRチャートを図5に、400MHz ¹H-NMRチャートを図6に示す。

【0031】

実施例4 アミド化合物Dの製造

3-オクタデシロキシプロピルアミン 67.6 g を脱水管のついた 300 mL 4 口丸底フラスコに入れ、窒素気流下、180℃のオイルバス中で攪拌昇温した。アミンの融解後、ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸 10.0 g を徐々に添加し、160℃で8時間攪拌した。IR にてカルボン酸の消失を確認後、エタノール 1.5 L から再結晶、ろ過、乾燥を行ない、白色の粉末状固体としてアミド化合物 D (ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸トリ- (3-オクタデシロキシプロピル) アミド) 46.9 g を得た。収率は 89% であった。得られた化合物の IR チャートを図 7 に、400 MHz ¹H-NMR チャートを図 8 に示す。

【0032】

実施例 5 アミド化合物 E の製造

オレイルアミン 82.8 g を脱水管のついた 300 mL 4 口丸底フラスコに入れ、窒素気流下、180℃のオイルバス中で攪拌昇温した。槽内が 145℃に達したところでヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸 15.0 g を添加し、150℃で7時間、更にオレイルアミン 27.6 g を加えて 150℃で4時間攪拌した。IR にてカルボン酸の消失を確認後、メタノール 1 L から再結晶、ろ過、乾燥を行ない、白色の粉末状固体としてアミド化合物 E (ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸トリオレイルアミド) 40.5 g を得た。収率は 61% であった。得られた化合物の IR チャートを図 9 に、400 MHz ¹H-NMR チャートを図 10 に示す。

【0033】

実施例 6 アミド化合物 F の製造

3-オクタデシロキシプロピルアミン 152.2 g、オクタデシルアミン 124.7 g、ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸 50 g を脱水管のついた 500 mL 4 口丸底フラスコに入れ、窒素気流下、150℃で精製する水を除去しながら9時間攪拌昇温した。IR にてカルボン酸の消失を確認後、エタノール 11 kg から再結晶、ろ過、乾燥を行ない、再度エタノール 6 kg から再結晶、ろ過、乾燥を繰り返して白色の粉末状固体としてアミド化合物 F (ヘキサン-1, 3, 6-トリカルボン酸アルキルアミド) 186.9 g を得た。400 MHz ¹H-NMR 測定より、3-オクタデシロキシプロピル鎖の導入量は平均 1.5 本、オクタデシル鎖は平均 1.5 本であった。ニンヒドリン試験は陰性であり、収率は 76% であった。得られた化合物の IR チャートを図 11 に、400 MHz ¹H-NMR チャートを図 12 に示す。

【0034】

実施例 7 アミド化合物 G の製造

オクタデシルアミン 127.6 g、ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸 5.0 g を脱水管のついた 300 mL 4 口丸底フラスコに入れ、窒素気流下 120℃で、生成する水を除去しながら7時間攪拌した。その後 150℃で15時間、180℃で26時間熟成を行なった。エタノール 1050 g、クロロホルム 450 g の混合溶媒から再結晶を2回行い、乾燥して、白色の粉末状固体としてアミド化合物 G (ブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸トリオクタデシルアミド) 9.5 g を得た。ニンヒドリン試験は陰性であり、収率は 38% であった。得られた化合物の IR チャートを図 13 に、400 MHz ¹H-NMR チャートを図 14 に示す。

【0035】

実施例 8~15

実施例 1~7 の各々で製造したアミド化合物 A~G それぞれ 0.5 g を、表 1 に示す種類の油性基材 9.5 g に入れ、140℃のオイルバスで加熱溶解し、室温まで冷却してゲル状組成物を得た。得られたゲル状組成物のゲル強度を圧縮試験機 (カトーテック株式会社「KES-G5」) で測定した。アダプターは円柱タイプ (3 mm φ) を用い、試料台速度は 0.01 cm/s とした。また得られたゲル状組成物の透明度を目視で判断した。これらの結果を表 1 に示す。

【0036】

比較例 1、2

アミド化合物として、12-ヒドロキシステアリン酸（比較例1）又はN-ラウロイル-L-グルタミン酸ジブチルアミド（比較例2）をそれぞれ0.5g、油性基材として表1に示す種類のものを9.5g用い、実施例8～15と同様にしてゲル状組成物を得、そのゲル強度を測定すると共に、透明度を目視で判断した。結果を表1に示す。なお、表1における%は質量%を示す。

【0037】

【表1】

表 1

		実施例								比較例	
		8	9	10	11	12	13	14	15	1	2
ゲル化剤	アミド化合物A	5%									
	アミド化合物B		5%								
	アミド化合物C			5%							
	アミド化合物D				5%						
	アミド化合物E					5%	5%				
	アミド化合物F							5%			
	アミド化合物G								5%		
	12-ヒドロキシステアリン酸									5%	
	N-ラウロイル-L-グルタミン酸ジブチルアミド										5%
油性基材	分岐炭化水素油 (ISOSOL400K*)	95%	57%	57%	57%			57%	57%	57%	57%
	シクロメチコン (SH245**)		38%	38%	38%			38%	38%	38%	38%
	スクワラン					95%					
	ミリスチン酸イソプロピル						95%				
強度(kgf/cm ²)		0.29	0.83	0.82	0.23	0.15	0.06	0.18	1.29	0.03	0.17
透明度		半透明	透明	透明	半透明	透明	透明	半透明	半透明	不透明	不透明

*新日本石油化学株式会社製

**東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製

表1より、実施例8～13で製造されたゲルは、比較例1、2のものに比べ、ゲル強度は同等以上であり、透明度の点で優れていることが分かる。

【0038】

実施例16及び比較例3

実施例3で得られたアミド化合物C（比較例3ではアミド化合物Cに代えてステアリルアルコール）を用い、下記方法で表2に示す組成のスティック型外用剤組成物を調製した。得られた外用剤組成物について、専門パネラー6人により下記方法で性能を評価した。6人の評価の結果を平均値で表2に示す。

【0039】

<外用剤組成物の調製方法>

磁気攪拌子入りの10mLのスクリュ管瓶に、表2に示すようにアミド化合物C（比較例3ではアミド化合物Cに代えてステアリルアルコール）、分岐炭化水素油、環状ジメチコン、制汗塩を加え、攪拌しながら130℃（比較例3では80℃）まで昇温し、ゲル化剤の溶解を行った。その後、直径10mm、深さ45mmの円柱状に穴を穿ったアルミニウム製の金型に流し込み、金型を20℃の水浴中で冷却した。十分に冷却した後、金型から取り出して、スティック状の外用剤組成物を得た。

【0040】

<性能評価方法>

(1) 硬さ

得られた外用剤組成物を手の甲に塗布して、以下の基準に従い評価した。

2点・・・スティック型外用剤として十分硬く、塗布時にスティック型外用剤の塗布面以外に変形などの変化が見られない。

1点・・・やや柔らかく、塗布時の圧力でスティック型外用剤の塗布面以外に変形などが見られる

0点・・・柔らかく保形しない

(2) 塗布しやすさ

得られた外用剤組成物を手の甲に塗布し、塗布しやすさを以下の基準に基づき官能評価した。

2点・・・軽く伸び、塗りやすい。

1点・・・伸びが悪く、やや塗り難い

0点・・・伸びず、塗り難い

【0041】

(3) 塗布後のベタツキ

得られた外用剤組成物を手の甲に塗布し、塗布後のベタツキを以下の基準に基づき官能評価した。

2点・・・全くべとつかない

1点・・・ややべとつく

0点・・・強くべたつく

(4) 乾燥後の白残りのなさ

得られた外用剤組成物を手の甲に塗布し、室温で5分放置した後に塗布箇所を目視で観察し、以下の基準で評価した。

2点・・・白残りは見られない。

1点・・・ややしろ残りが見られる。

0点・・・はっきりとしろ残りが見られる

【0042】

【表2】

表 2

	実施例16	比較例3
アミド化合物C	300mg	
ステアリアルアルコール		900mg****
分岐炭化水素油 (ISOSOL400K)*	2.52g	2.16g
環状シメコン (SH245)**	1.68g	1.44g
スクアラン	60mg	60mg
(REACH AZP908SUF)***	1.44g	1.44g
硬さ	2	2
塗布しやすさ	2	0.2
塗布後のベタツキ	2	1
白残りの無さ	2	0

* 新日本石油化学社製

** 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製

*** REHEIS社製

****300mg、600mgでは硬度が弱く、型から抜き出せなかった。

表2より、実施例16で調製したスティック型外用剤は、比較例3のものと比べて、硬さは同等でありながら、塗布しやすさ、塗布後のベタツキ、乾燥後の白残りのなさの点で優れていることがわかる。

【0043】

実施例17及び比較例4

実施例4で得られたアミド化合物D（比較例4ではアミド化合物Dに代えてパラフィン

ワックス)を用い、下記方法で表3に示す組成のスティック型化粧料を調製した。得られた化粧料について、専門パネラー5人により下記方法で性能を評価した。5人の評価の結果を平均値で表3に示す。

<スティック状化粧料の調製方法>

磁気攪拌子入りの10mLのスクリー管瓶に、表3に示すようにアミド化合物D(比較例4ではアミド化合物Dに代えてパラフィンワックス)、分岐炭化水素油、エステル油、ラノリン、顔料を加え、攪拌しながら100℃まで昇温し、ゲル化剤の溶解を行った。その後、直径10mm、深さ45mmの円柱状に穴を穿ったアルミニウム製の金型に流し込み、金型を20℃の水浴中で冷却した。十分に冷却した後、金型から取り出して、スティック状化粧料を得た。

【0044】

<性能評価方法>

(1) 硬さ、(2) 塗布しやすさ、(3) 塗布後のベタツキの各性能については、実施例16の評価基準に準じて評価した。

(4) ツヤ

口紅の外観について目視で観察し、以下の基準で評価した。

2点・・・ツヤがよい。

1点・・・ややツヤが悪い。

0点・・・ツヤが悪い

【0045】

【表3】

表 3

		実施例17	比較例4
固化剤	アミド化合物D	0.54g	-
	パラフィンワックス65°Cmin*	-	0.27g
	パラフィンワックス73-80°C*	-	0.27g
油性基材	ワセリン	0.60g	0.60g
	脱水ラノリン**	0.60g	0.60g
	コスモール222***	1.20g	1.20g
	エステルN-01***	1.80g	1.80g
	スクワラン	0.60g	0.60g
顔料	赤色202号	0.24g	0.24g
	黄色4号 AILEーキ	0.12g	0.12g
	酸化チタン	0.12g	0.12g
評価	硬さ	2	0
	スティックのツヤ	2	0
	塗りやすさ	2	1.2
	塗布後のべとつき	2	1.6

* Sigma-Aldrich社製

** 和光純薬社製

***日清オイリオ社製

表3より、実施例17で調製したスティック型化粧料は、比較例4のものと比べて、硬度、つや、塗布しやすさ、塗布後のベタツキの点で優れていることがわかる。

【0046】

実施例18及び比較例5、6

実施例3で得られたアミド化合物C(アミド化合物Cに代えて比較例5ではN-ラウロイルグルタミン酸- α , γ -ジブチルアミド、比較例6では12-ヒドロキシステアリン酸)を用い、下記方法で表4に示す組成の固形芳香剤組成物を調製した。得られた芳香剤組成物について、専門パネラー3人により下記方法で性能を評価した。3人の評価の結果を平均値で表4に示す。

<固形芳香剤組成物の調製方法>

磁気攪拌子入りの10mLのスクリー管瓶に、表4に示すようにアミド化合物C（アミド化合物Cに代えて、比較例5ではN-ラウロイルグルタミン酸- α 、 γ -ジブチルアミド、比較例6では12-ヒドロキシステアリン酸）、分岐炭化水素油、環状ジメチコン、香料を加え、攪拌しながら140℃まで昇温し（比較例6の12-ヒドロキシステアリン酸の場合は80℃）、ゲル化剤の溶解を行った。その後、直径30mm、深さ20mmのシャーレに移し室温で冷却して固形芳香剤組成物を得た。

【0047】

<性能評価方法>

(1) 徐放性

得られた芳香剤組成物を24℃、湿度78%で放置し、3人のパネラーにより匂いの強度を、表4の対照処方調製時の匂いの強さを5とし、無臭を0とする5段階相対評価で経時で評価し（対照処方；5点、無臭；0点）、その平均を表4に示した。

(2) 徐放性

得られた芳香剤組成物を24℃、湿度78%で放置し、その質量減率を経時で測定した。[質量減率=1-(経時質量/初期質量)]

(3) 外観

得られた芳香剤組成物を24℃、湿度78%で放置し、その外観を目視で評価した。

【0048】

【表4】

表 4

		実施例18	比較例5	比較例6	対照
ゲル化剤	アミド化合物C	100mg	-	-	-
	N-ラウロイルグルタミン酸 α 、 γ -ジブチルアミド	-	100mg	-	-
	12-ヒドロキシステアリン酸	-	-	100mg	-
油性基材	分岐炭化水素油 (ISOSOL400K)*	1104mg	1104mg	1104mg	1104mg
	環状ジメチコン (SH245)**	736mg	736mg	736mg	736mg
香料	リモネン	60mg	60mg	60mg	60mg
匂い強度	0h	4	4***	4***	5
	4h	4	4***	3***	
	8h	3.7	3.7***	3***	
	24h	3	3	2***	
	48h	3	3	2***	
徐放性 (質量%)	0h	0%	0%	0%	
	4h	2.8%	3.1%	4.1%	
	8h	5.2%	5.6%	7.2%	
	24h	14.4%	15.3%	18.9%	
	48h	27.0%	28.7%	31.8%	
外観	0h	透明	不透明	不透明	
	8h	透明	不透明	不透明 ひび割れ	
	48h	透明	不透明	不透明 ひび割れ	

* 新日石化学株式会社製

** 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社製

***異臭あり

表4より、実施例18で調製した芳香剤組成物は、比較例5、6のものと比べて、徐放性は同等以上であり、美観の点で優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明のアミド化合物は、油性基材に対して優れたゲル化能を有し、化粧品分野などにおける油性基材のゲル化剤などとして有用である。また、前記アミド化合物を含む本発明のゲル化剤は、ゲル強度が高く、透明性の良好なゲル状組成物を与えることができる。このゲル状組成物は、ゲル状化粧料、パック化粧料、粒状化粧料などの形態の化粧料として、また、皮膚用外用剤、芳香剤組成物として使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】 実施例1で得られたアミド化合物AのIRチャートである。

【図2】 実施例1で得られたアミド化合物Aの400MHz ^1H -NMRチャートである。

【図3】 実施例2で得られたアミド化合物BのIRチャートである。

【図4】 実施例2で得られたアミド化合物Bの400MHz ^1H -NMRチャートである。

【図5】 実施例3で得られたアミド化合物CのIRチャートである。

【図6】 実施例3で得られたアミド化合物Cの400MHz ^1H -NMRチャートである。

【図7】 実施例4で得られたアミド化合物DのIRチャートである。

【図8】 実施例4で得られたアミド化合物Dの400MHz ^1H -NMRチャートである。

【図9】 実施例5で得られたアミド化合物EのIRチャートである。

【図10】 実施例5で得られたアミド化合物Eの400MHz ^1H -NMRチャートである。

【図11】 実施例6で得られたアミド化合物FのIRチャートである。

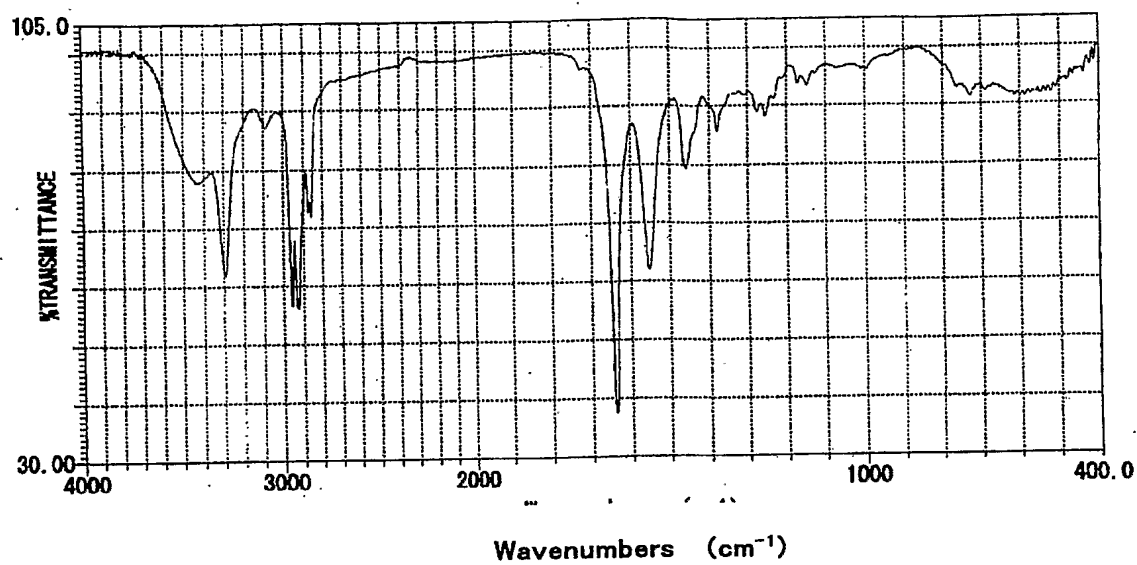
【図12】 実施例6で得られたアミド化合物Fの400MHz ^1H -NMRチャートである。

【図13】 実施例7で得られたアミド化合物GのIRチャートである。

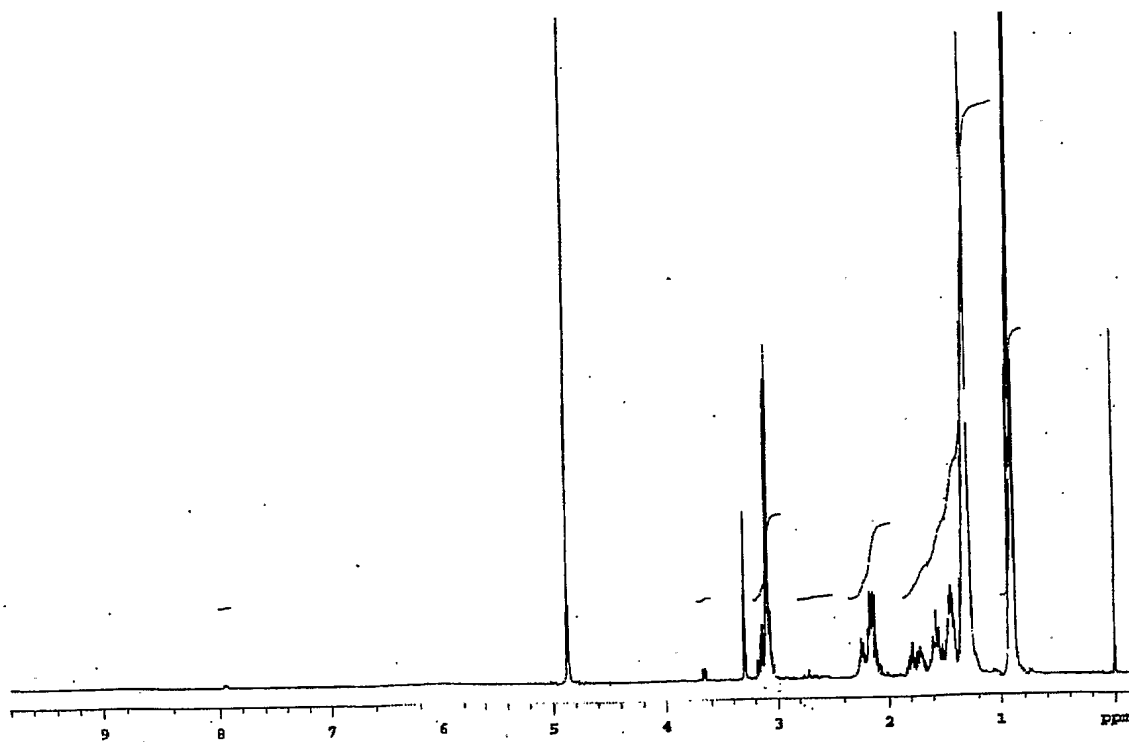
【図14】 実施例7で得られたアミド化合物Gの400MHz ^1H -NMRチャートである。

【書類名】 図面

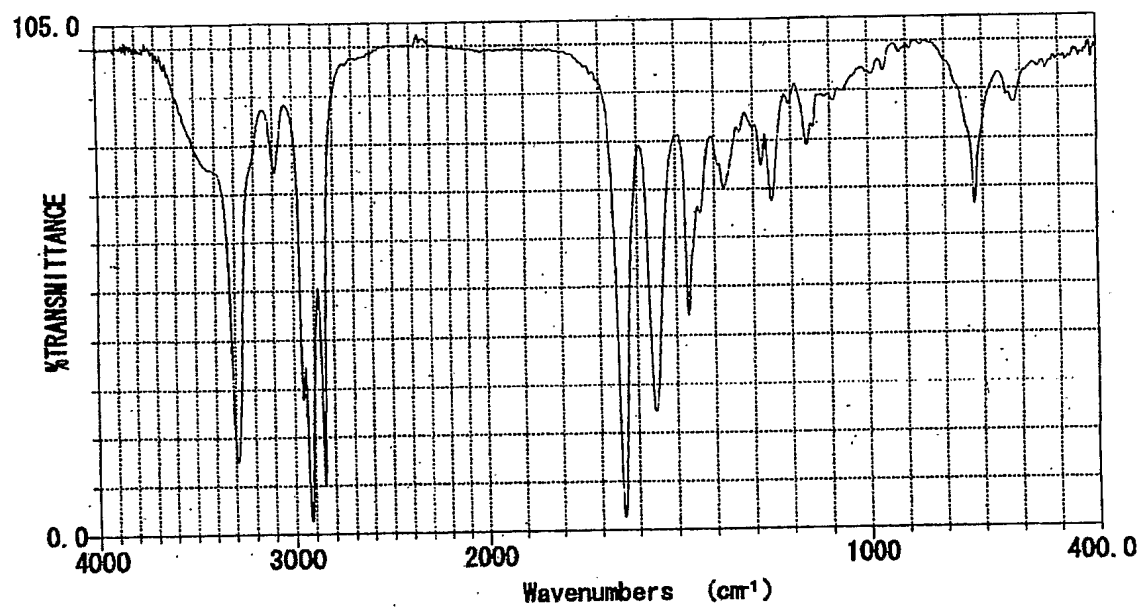
【図 1】



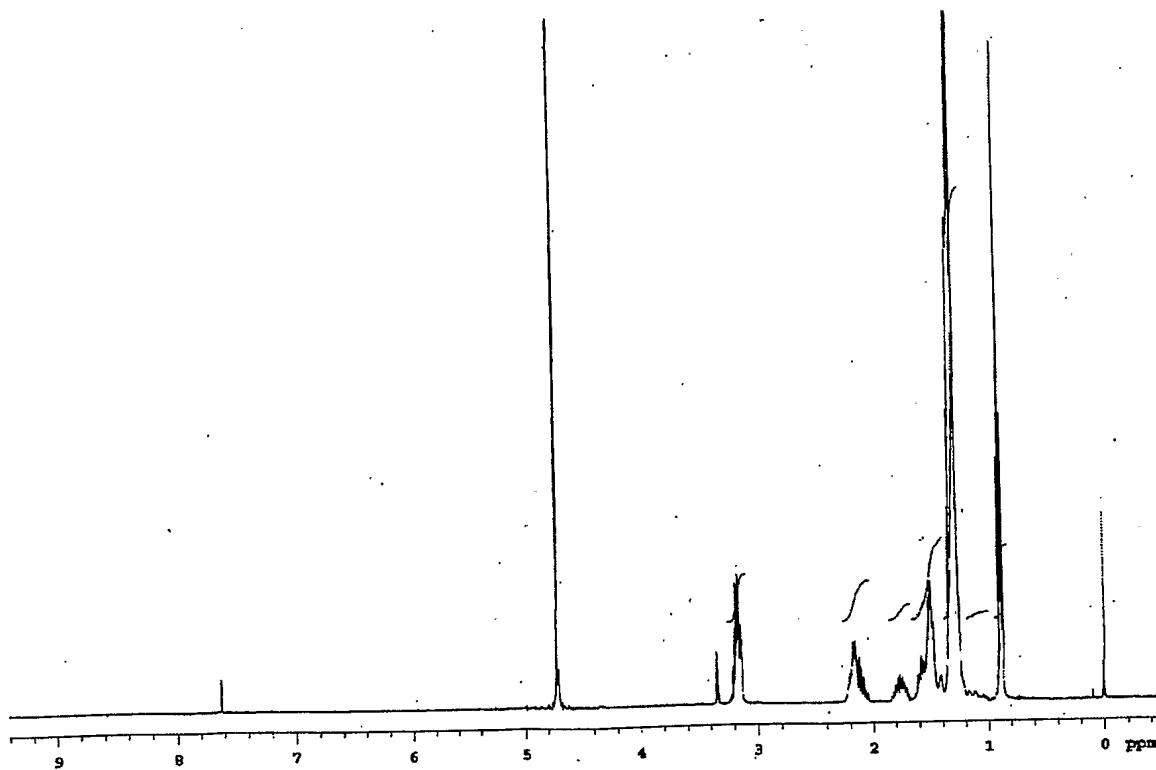
【図 2】



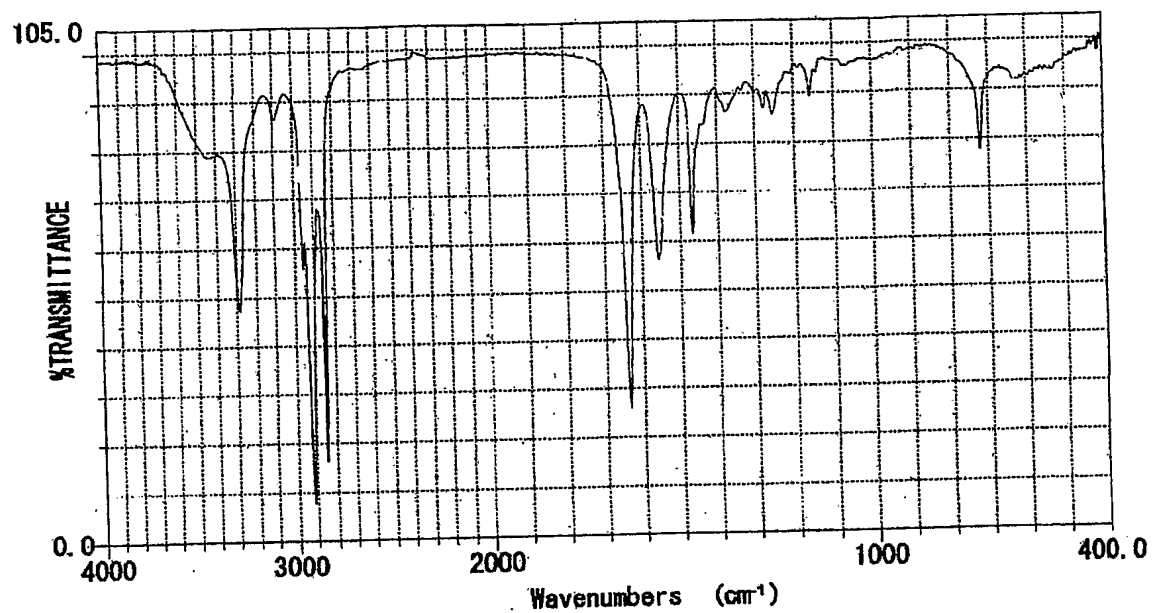
【図 3】



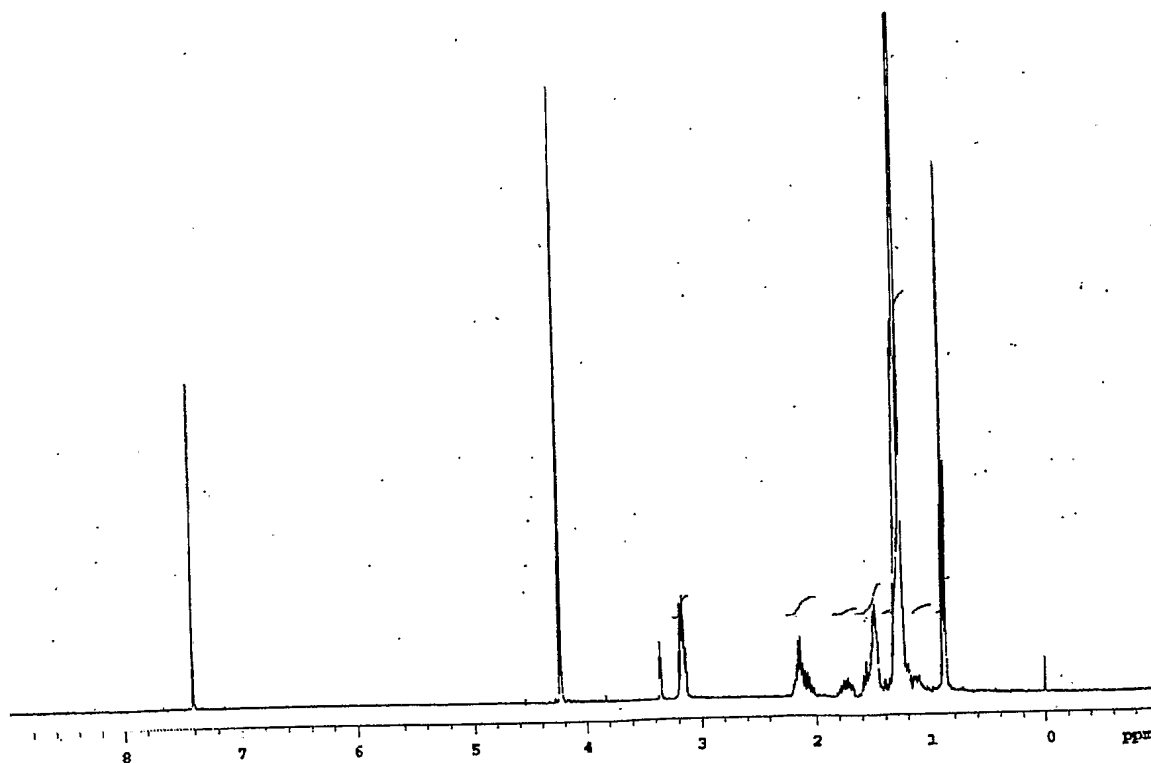
【図 4】



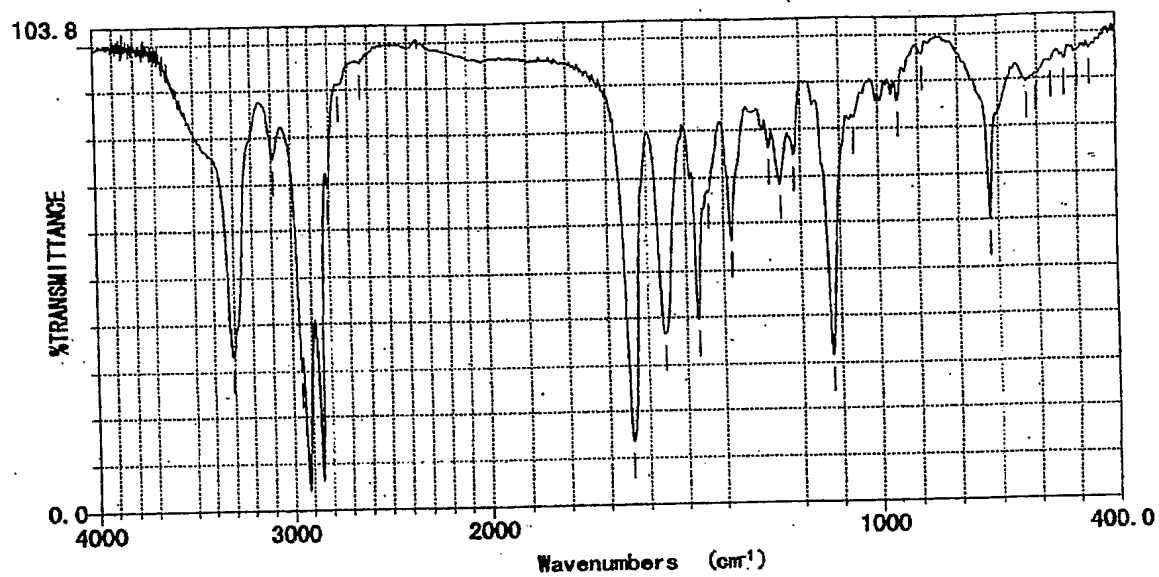
【図 5】



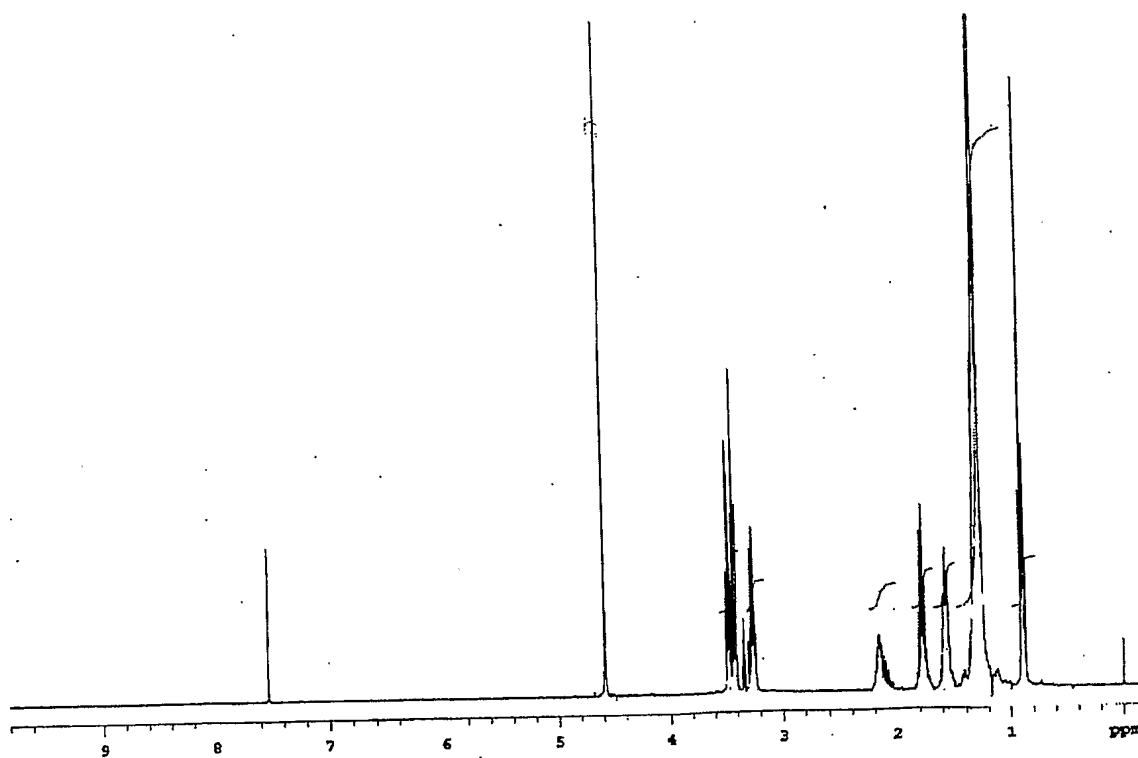
【図 6】



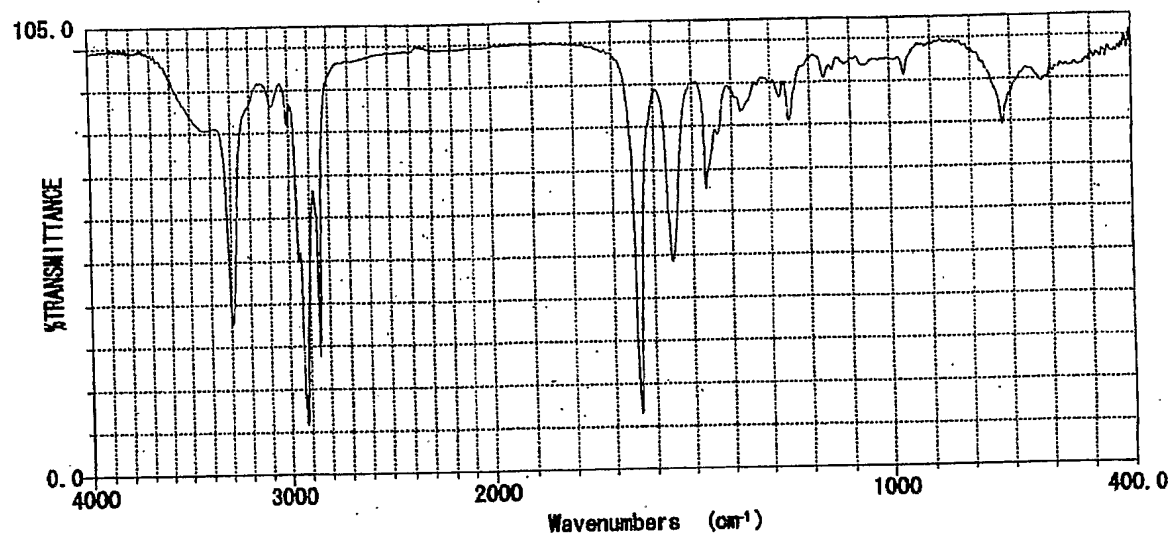
【図 7】



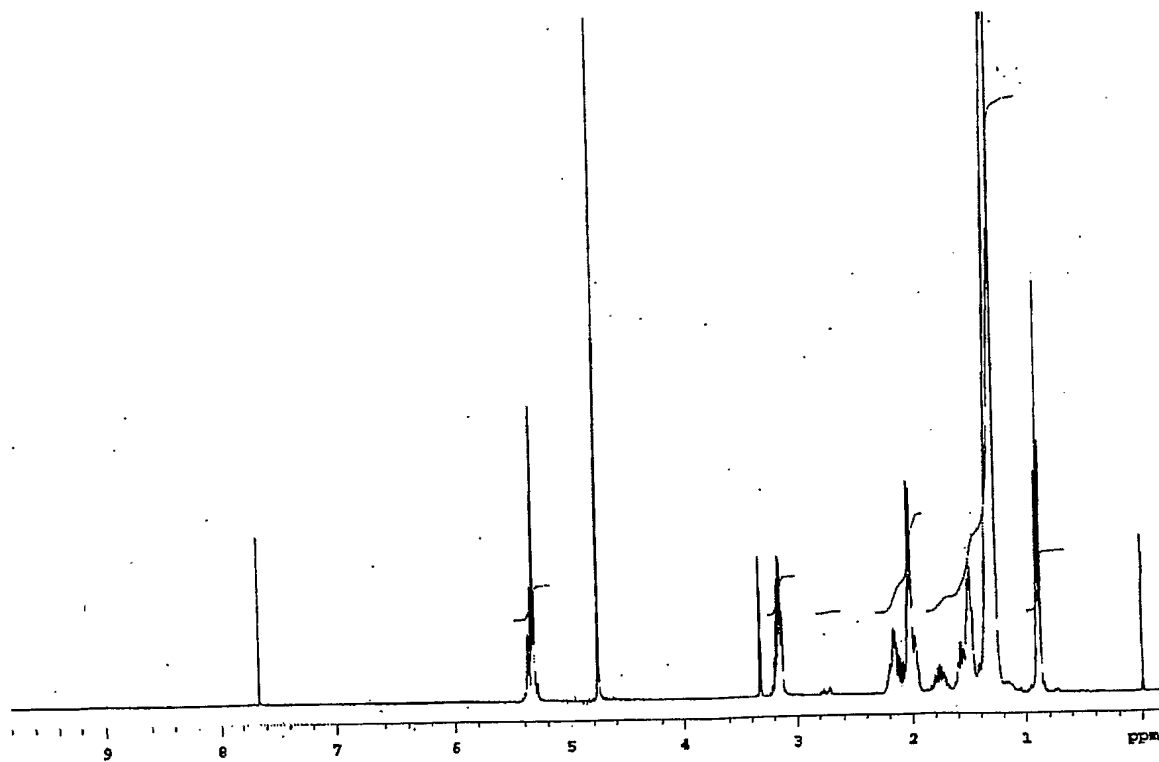
【図 8】



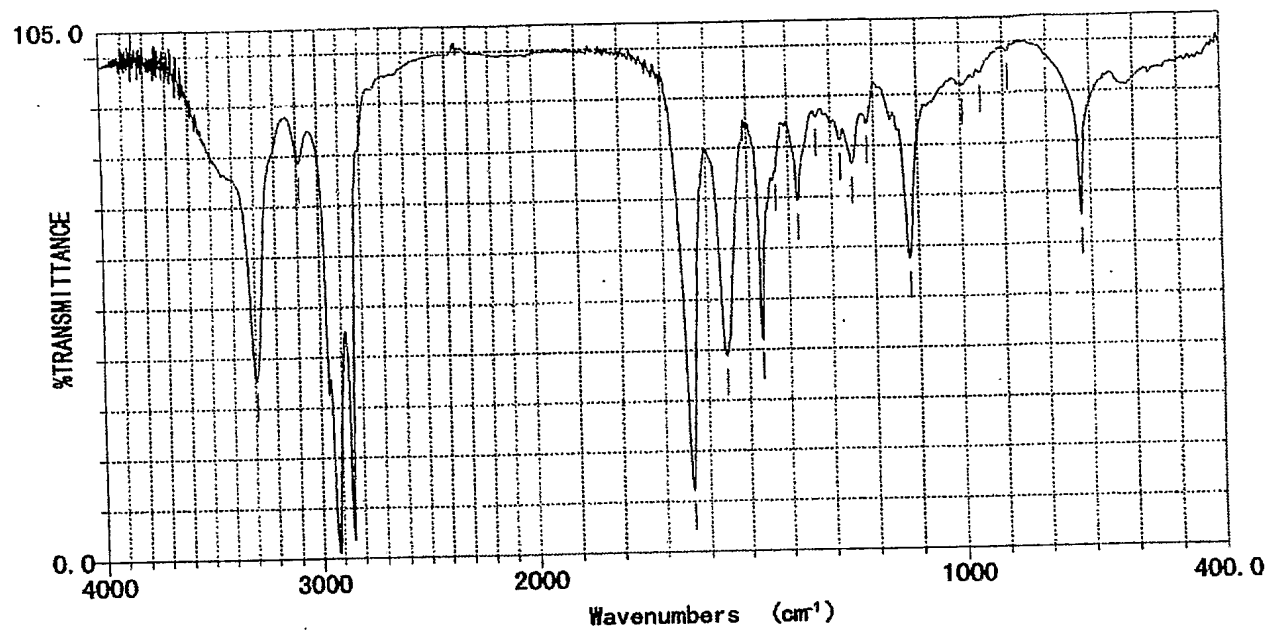
【図 9】



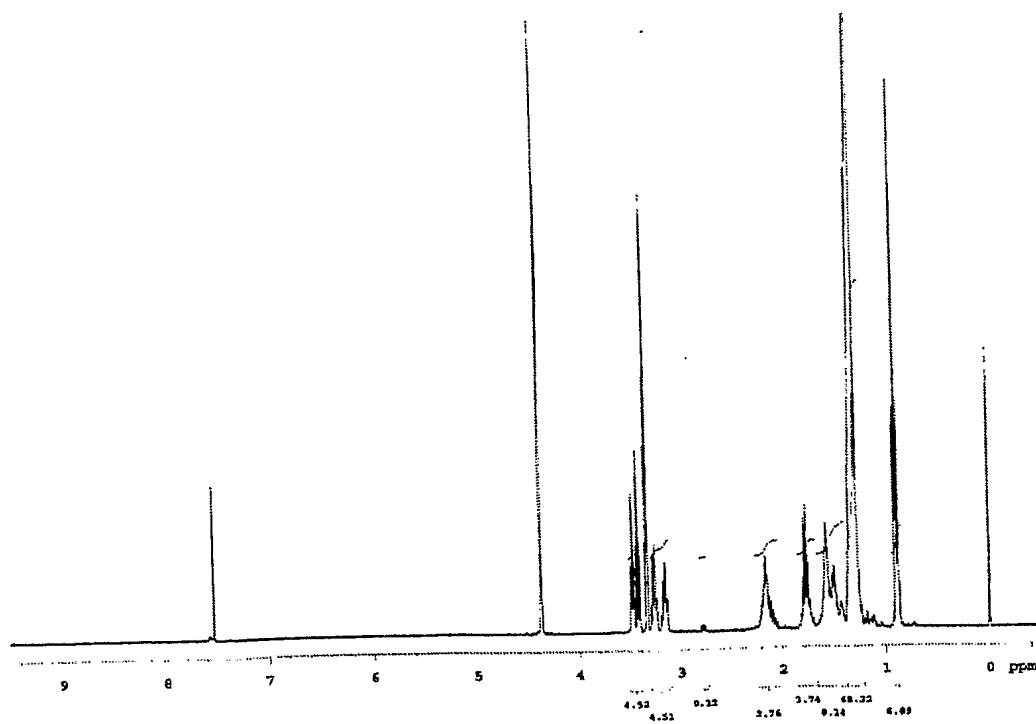
【図 10】



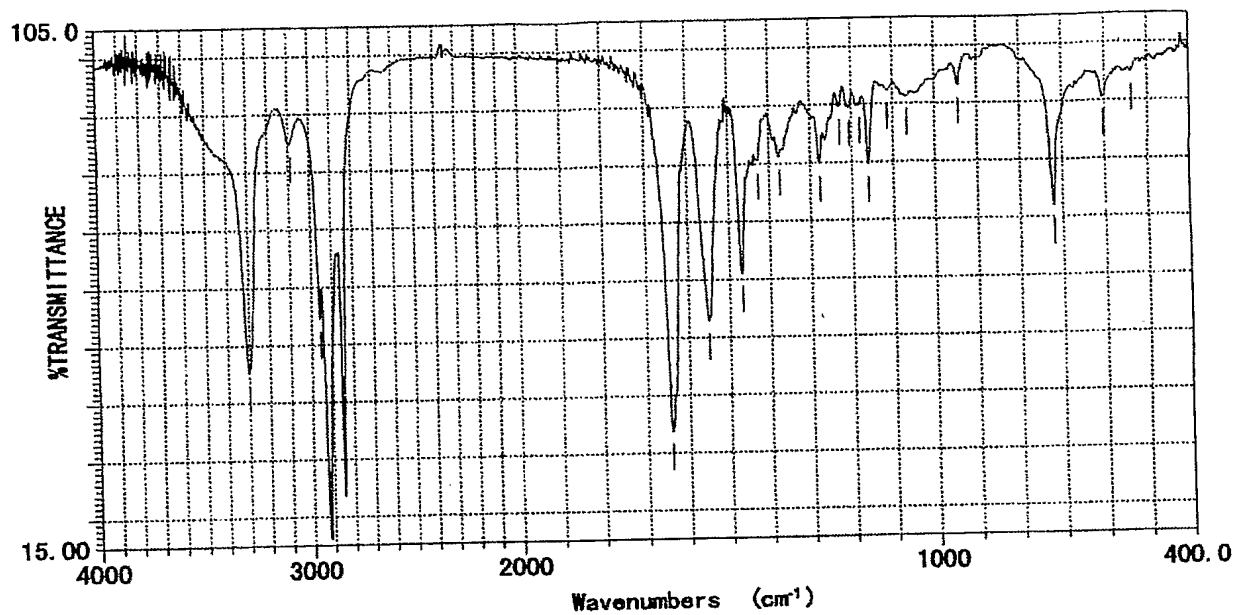
【図 1 1】



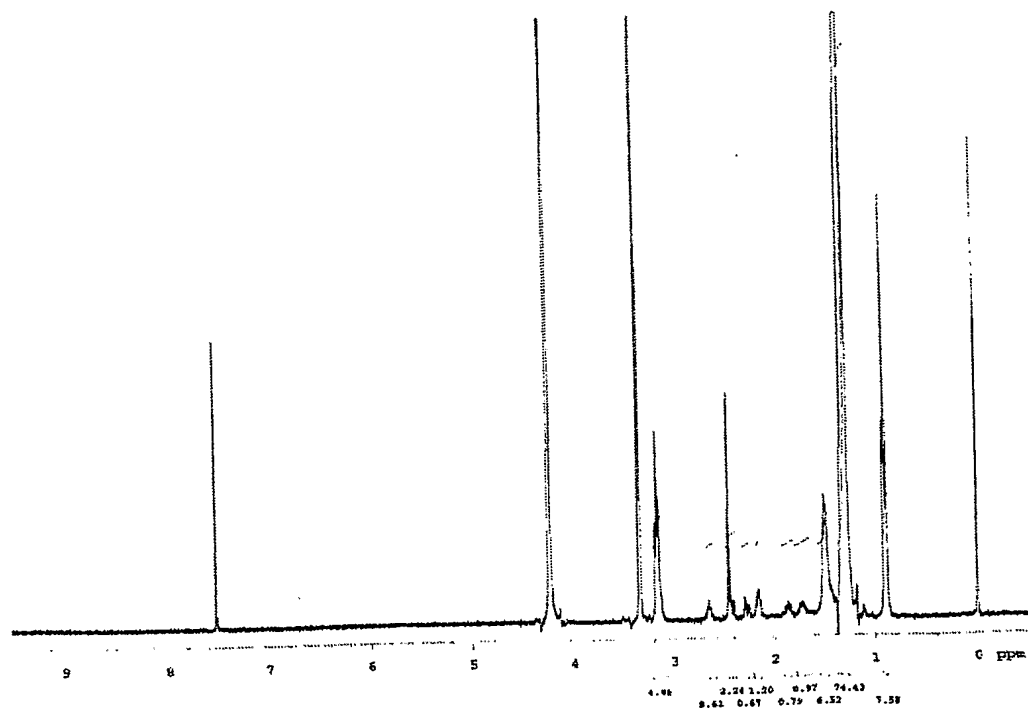
【図 1 2】



【図 13】



【図 14】



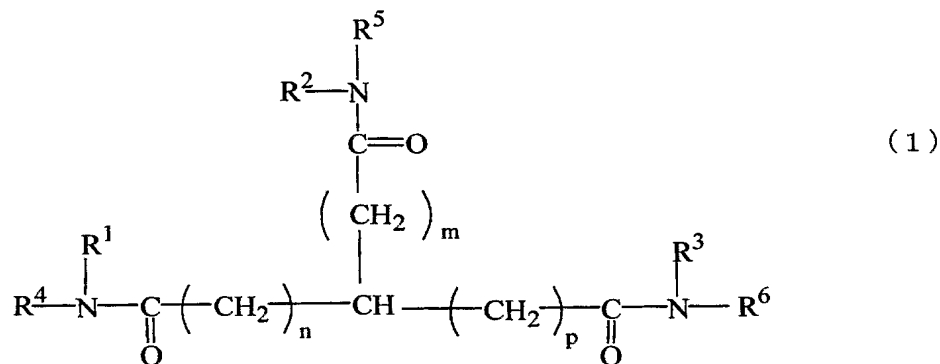
【書類名】要約書

【要約】

【課題】油性基材に対して優れたゲル化能を有し、ゲル強度が高く、透明性の良好なゲル状組成物を与えるゲル化剤、及びゲル強度が高く、透明性の良好なゲル状組成物、使用感の良い外用剤組成物、使用感のよい化粧料、及び透明性が良好で外観に優れた芳香剤組成物を提供すること。

【解決手段】一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 の少なくとも一つは水素原子である。 R^4 、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立にエーテル基、アミド基、エステル基、アミノ基及び水酸基の中から選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい全炭素数6～24の飽和もしくは不飽和の直鎖状又は分岐状炭化水素基を示し、 m 、 n 及び p は、それぞれ独立に0～3の整数を示す。)で表されるアミド化合物、このアミド化合物を含むゲル化剤を用いること。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 3 3 6 9 2 3
受付番号	5 0 4 0 1 9 8 5 5 2 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 1 1 月 2 6 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000000918
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号
【氏名又は名称】	花王株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100078732
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所
【氏名又は名称】	大谷 保

【選任した代理人】

【識別番号】	100081765
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所
【氏名又は名称】	東平 正道

【選任した代理人】

【識別番号】	100089185
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所
【氏名又は名称】	片岡 誠

【選任した代理人】

【識別番号】	100119666
【住所又は居所】	東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所
【氏名又は名称】	平澤 賢一

特願 2 0 0 4 - 3 3 6 9 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 0 9 1 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋茅場町 1 丁目 1 4 番 1 0 号

氏 名

花王株式会社